

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 849.430

N° 1.277.617

Classification internationale : B 29 d — C 08 f



Préparation de corps poreux à partir des résines synthétiques. (Invention : Walter ROTTIG.)

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft résidant en République Fédérale Allemande.

Demandé le 12 janvier 1961, à 13^h 1^{re}, à Paris.

Délivré par arrêté du 23 octobre 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 de 1961.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale Allemande le 29 janvier 1960, sous le n° R-27.206, au nom de la demanderesse.)

Lors de la préparation des corps poreux à partir de résines synthétiques, par exemple de polymères d'oléfines aliphatiques à bas poids moléculaire, comme le polyéthylène on a tenté de provoquer la porosité exigée par adjonction de composés organiques qui se décomposent à des températures déterminées avec production d'un gaz et produisent ainsi le gonflement de la structure solide. La réduction ainsi obtenue du poids spécifique apparent est en général de l'ordre de la moitié, quelquefois moins, du poids spécifique de la matière de départ. (Le poids spécifique apparent est le poids spécifique de substances ou de corps contenant des espaces creux.)

Le procédé décrit ci-après permet d'obtenir des corps de résines synthétiques poreux, avec une porosité plus forte et un poids spécifique apparent plus bas, d'une manière différente de celle utilisée jusqu'à maintenant. La demanderesse a trouvé que l'on pouvait préparer des corps poreux de résines synthétiques en faisant tomber, à température élevée, des polymères en poudre à l'état de très fine division sur une plaque de support, à l'état lâche, en faisant fritter mutuellement les particules individuelles par action d'une température constante, en faisant ensuite tomber à nouveau une poussière de la matière de départ sur la première couche frittée, en provoquant le frittage mutuel des particules de la nouvelle couche ainsi que leur frittage avec la première couche par action de la température de frittage maintenue avec soin, et en procédant ainsi, de proche en proche, à l'édification du corps poreux.

Les produits de départ pour le procédé de l'invention sont en premier lieu les polymères d'oléfines aliphatiques à bas poids moléculaire contenant de 2 à 6 atomes de carbone en particulier ceux de l'éthylène et du propylène et/ou leurs copolymères et/ou leurs mélanges mécaniques, tels qu'on

les prépare dans les opérations de technique industrielle connues actuellement, en particulier par polymérisation sous des pressions allant jusqu'à environ 100 kg/cm² et des températures allant jusqu'à 100 °C, à l'aide de catalyseurs, qui consistent en mélange de composés organiques de métaux du deuxième au troisième groupe de la classification périodique et en composés de métaux du quatrième au sixième groupe. Les produits sont obtenus dans les différents procédés de polymérisation à l'état de poudre plus ou moins fine. Pour le procédé de l'invention il est avantageux de ne pas dépasser une grandeur de particules d'environ 1/10 de mm. On obtient des résultats particulièrement favorables, relativement à la structure des corps poreux, lorsque la grandeur de particules de la poudre à utiliser est inférieure à 1/20 de mm et va jusqu'à environ 1/1000 de mm. Les densités apparentes des polymères en poudre sont en général comprises entre environ 200 et 350 g/l à l'état tassé par secousses.

Pour opérer conformément au procédé de l'invention et pour obtenir des masses poreuses satisfaisantes il peut être important d'utiliser des polymères dont la teneur en cendres est la moins forte possible. En conséquence, on peut être amené à débarrasser la poudre utilisée de ses cendres avant de l'utiliser dans le procédé de l'invention. Les procédés utilisables pour cette opération sont connus dans la technique actuelle.

La température à laquelle on procède à la liaison thermique mutuelle de la matière en poudre dans le procédé de l'invention, qui dépend du type du produit utilisé, par exemple le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères, les mélanges mécaniques, etc. présente une importance décisive. En outre, le poids moléculaire, le point, ou le domaine de fusion, et la cristallinité de la matière de départ sont également importants. La vitesse avec

laquelle on effectue le poudrage sur le support, par exemple la quantité déposée en $\text{mg}/\text{cm}^2\text{-sec.}$ est en relation avec la température. Les deux facteurs déterminent la densité et la porosité du produit final.

Dans la réalisation du procédé de l'invention on utilise par exemple une plaque en acier inoxydable ou en aluminium ou un autre matériau approprié, portant éventuellement un revêtement de protection qui peut être par exemple une feuille, de préférence du même matériau que la poudre utilisée; cette plaque de support peut être par exemple chauffée à des températures comprises entre environ 50 et 300 °C, de préférence entre environ 100 et 200 °C, par des radiateurs disposés de manière appropriée. Si l'on veut que la matière poreuse possède une structure uniforme, il est d'une importance primordiale que la température soit identique, au mieux possible, en tous les points du support. On travaille dans des conditions particulièrement favorables lorsque les différences observées dans les températures mesurées à une même distance de la plaque, c'est-à-dire dans le domaine où l'édification des couches individuelles se produit par frittage, sont inférieures à 2 °C, de préférence inférieures à 1 °C. On procède alors à la déposition d'un voile de poudre régulier sur la plaque de support chauffée, au moyen d'un dispositif approprié, par exemple par tapotage sur un sachet de gaze contenant le produit en poudre; en raison de sa faible épaisseur et de la température qui règne sur le dessus de la plaque, les particules de la poudre sont liées mutuellement, plus ou moins fortement. En poursuivant le poudrage on procède à une édification systématique de la matière poreuse, en veillant soigneusement à ce que la température soit maintenant constante afin d'obtenir une structure uniforme de la matière poreuse. En conséquence, en raison de l'augmentation d'épaisseur de la couche on doit, soit abaisser la plaque de support, soit relever la source de chaleur, à intervalles réguliers ou en continu, pour maintenir constante la distance entre la dernière couche appliquée et la source de chaleur. Dans certaines circonstances on peut également combiner les deux déplacements. On peut préparer de cette manière des corps poreux d'épaisseur quelconque.

Le revêtement de la plaque de support peut s'effectuer par exemple en soumettant la plaque elle-même à une rotation et en faisant tomber de manière régulière la matière poudreuse sur la plaque en rotation, à partir d'un dispositif de poudrage suspendu au-dessus de la plaque et possédant par exemple la forme d'un segment circulaire. On peut aussi soumettre le dispositif de poudrage à un mouvement de rotation, la plaque étant maintenue au repos; enfin, on peut combiner les deux types de déplacement. Ce mode opératoire est par-

ticulièrement recommandé lorsqu'on procède à la préparation de corps poreux ronds. Par contre, si l'on veut préparer des plaques, par exemple des plaques carrées, on utilise une disposition dans laquelle la plaque se déplace dans les deux sens sous un dispositif de poudrage placé au-dessus d'un des axes de longueur de la plaque, auquel cas il est préférable d'effectuer le poudrage pendant que la plaque se déplace dans une direction seulement et de l'arrêter lors du mouvement de retour, sans quoi les arêtes extérieures ne recevraient qu'une quantité de matières insuffisante et l'épaisseur de la plaque n'est pas uniforme. On peut également effectuer l'opération inverse c'est-à-dire déplacer le dispositif de poudrage au-dessus de la plaque maintenue au repos, en observant également les précautions indiquées dans le premier mode opératoire. Enfin, on peut combiner les deux modes opératoires en particulier lorsqu'on procède à la préparation de corps de grande taille.

Comme déjà signalé ci-dessus, la température à laquelle l'opération de frittage se produit a une grande importance. Par, exemple, pour le polyéthylène possédant un poids moléculaire compris entre environ 20 000 et 100 000, une température comprise entre environ 130 et 150 °C s'est montrée particulièrement avantageuse. On veillera à ce que ces températures soient atteintes, en état d'équilibre, avant le commencement de l'opération de poudrage; les températures réelles de la matière en poudre avant le frittage et à l'état fritté peuvent donc être légèrement différentes suivant le type et la quantité de produits déposés, la conductibilité calorifique de la matière, la dimension de particule, etc.

Comme il est nécessaire d'utiliser une poudre dont les particules individuelles ont les dimensions les plus uniformes possibles si l'on veut obtenir une structure uniforme du corps poreux préparé, il s'est montré avantageux de soumettre la matière de départ, avant son utilisation, à une classification. Cette classification peut être effectuée par exemple par tamisage, par criblage à air et par des autres procédés connus. L'état de la poudre utilisée convient particulièrement à l'invention lorsque la dimension de particule de la poudre ne diffère pas de plus de deux puissances de 10, de préférence lorsqu'elle est limitée à une puissance de 10.

Dans certains cas l'utilisation de pressions supérieures ou inférieures à la pression atmosphérique est possible dans le procédé de l'invention. Ce fait est en relation en premier lieu avec la phase gazeuse sous laquelle on travaille et en particulier en relation avec une éventuelle inclusion de gaz dans la matière poreuse à une pression supérieure à la pression atmosphérique, dans le but de modifier dans certaines circonstances la porosité du produit obtenu. En outre, la conductibilité calorifique du gaz peut intervenir en relation avec la pression. On

peut utiliser des pressions dépassant 25 atmosphères, mais on ne dépasse pas en général 5 atmosphères. Le mode opératoire le plus courant s'effectue à pression normale. La limite inférieure de pression est située aux environs de 100 mm Hg.

Le procédé de l'invention ne permet pas seulement l'édification de matières poreuses constituées d'un polymère unique. On peut aussi lier ensemble en couches successives des matières différentes, en veillant évidemment à ce que les températures et les conditions de poudrage soient adaptées au type du produit utilisé dans chaque cas. On peut également introduire une certaine quantité d'un inhibiteur dans la matière utilisée pour éviter une oxydation pendant la préparation de la matière poreuse, aux températures élevées utilisées, et la quantité et le type d'inhibiteur utilisés sont bien connus dans la technique.

Il s'est en outre montré avantageux d'effectuer l'opération de l'invention sous atmosphère inerte par exemple sous azote ou sous gaz carbonique, dans certaines circonstances également sous hydrogène, en exhalant ainsi la possibilité d'une intervention de l'oxygène.

Quoiqu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser pour la préparation des masses poreuses de l'invention, des propulseurs dégageant des gaz, il peut être avantageux dans certains cas d'utiliser une certaine addition de ces composés afin d'obtenir un gonflement supplémentaire du réseau de pores.

Le procédé de l'invention permet de préparer des masses poreuses qui possèdent des densités apparentes comprises entre 800 et environ 200, de préférence 600 et 250 g/l lorsqu'on utilise les polymères usuels. Cependant, on peut préparer des produits poreux qui possèdent une masse spécifique considérablement plus faible avec une résistance mécanique cependant suffisante, lorsqu'on utilise comme matières premières des polymères possédant une densité apparente particulièrement basse. Alors que les polymères usuels de l'éthylène, du propylène, etc. ou leurs mélanges ou copolymères présentent des densités apparentes comprises entre environ 200 et 850 g/l, certains polymères préparés dans des conditions spéciales possèdent une densité apparente environ dix fois plus faible, par exemple entre 20 et 80 g/l. Naturellement, on peut aussi préparer des matières premières possédant des densités apparentes comprises entre ces valeurs et celles qui correspondent aux polymères normaux, en utilisant des modes opératoires appropriés, et par conséquent on peut préparer des corps poreux possédant une gamme continue de masses spécifiques apparentes.

Lorsqu'on utilise les matières premières possédant les densités apparentes les plus basses, on obtient, par le procédé de l'invention, des substances poreuses ayant un poids spécifique apparent

compris entre environ 25 et 100 g/l. Le procédé de préparation de ces corps est le même que celui indiqué ci-dessus.

Lorsqu'on utilise des poudres ayant des densités apparentes variées, en combinaison éventuelle avec des poids moléculaires différents, on des polymères différents, par exemple du polyéthylène et du polypropylène, on peut préparer des masses poreuses ayant des propriétés différentes. On peut mélanger les poudres entre elles, mais la plupart du temps on les dispose successivement, par exemple en couches. Il existe en conséquence un nombre illimité de possibilités de modifications dans la pratique d'utilisation de l'invention.

Les matières poreuses préparées conformément à l'invention peuvent être travaillées et usinées de la manière usuelle; on peut les couper, les fraiser, les raboter, etc. on peut également les souder, les fripper et les coller entre elles.

Exemple 1. — On porte une plaque métallique circulaire, de 20 cm de diamètre, à une température de 130 °C (mesurée au repos) au moyen de radiateurs disposés latéralement. On fait tourner cette plaque autour de son axe avec une vitesse de rotation de 10 à 20 t/mn. On fait tomber sur cette plaque du polyéthylène poudreux (poids moléculaire 100 000) contenu dans un sachet de gaze placé à une distance verticale de 10 cm, par tapage sur le sachet. On maintient la surface supérieure de la plaque à température constante, un dispositif de levage permettant de soulever le sachet de polyéthylène d'une distance correspondant chaque fois à l'épaisseur de la couche de polyéthylène en édification progressive, de sorte que la distance : dispositif de poudrage — surface extérieure de la plaque de polyéthylène, reste constante. Après 1 heure de poudrage, on obtient une plaque poreuse d'environ 15 à 20 mm de hauteur. Des petites irrégularités de la surface extérieure peuvent être éliminées par polissage.

On effectue un essai comparatif dans lequel le polyéthylène déposé par poudrage est préalablement broyé (dans un appareil Starmix) pendant 5 minutes. À la suite de la diminution de la grandeur de particule, la plaque obtenue avec cette matière est plus dure que la plaque obtenue dans l'essai précédent et elle possède un poids spécifique apparent d'environ 10 % plus fort (0,6 contre 0,55).

Exemple 2. — On effectue un essai dans les conditions de l'exemple 1, mais en utilisant du polypropylène préparé au moyen de catalyseurs dits de Ziegler-Natta, mentionnés dans la littérature technique; ce polypropylène possède un poids moléculaire de 150 000. La plaque de support est chauffée cette fois à 170 °C (au repos); cette température s'abaisse d'environ 15 °C à la mise en mouvement du dispositif. La distance entre le dispositif de poudrage et la surface extérieure de la

plaque de polypropylène obtenue (13 cm) est maintenue constante, le dispositif de poudrage restant fixe, par un déplacement vers le bas du support en rotation, déplacement correspondant à l'épaisseur de la plaque de polypropylène en formation. Au bout d'une heure et demie de poudrage, on obtient une plaque poreuse d'environ 20 mm d'épaisseur.

Exemple 3.— On dispose au-dessus d'une plaque circulaire polie en acier inoxydable V2A (\varnothing 25 cm) un segment circulaire (angle au centre : environ 40°) à une distance verticale de 15 cm. La plaque d'acier inoxydable est protégée latéralement contre les réflexions de chaleur par un cylindre d'amiante qui la touche presque. Elle est également protégée contre les réflexions de chaleur vers le haut par du carton d'amiante placé à la même distance que le segment (15 cm). Le segment circulaire lui-même consiste en une caisse dont le fond est constitué par un tamis en fil d'acier inoxydable V2A, à mailles de 1 à 1,5 mm, contenant du polyéthylène en poudre tamisée. Sur la caisse se trouve un battant dont la manœuvre provoque la chute régulière du polyéthylène du tamis du segment circulaire sur le support (le polyéthylène préparé par utilisation de catalyseurs de Ziegler possède un poids moléculaire de 500 000, mesuré par viscosimétrie, et contient 0,2 % d'inhibiteur : mercaptobenzimidazole).

Des radiateurs placés dans les fentes du cylindre d'amiante portent le dessus de la plaque à une température d'environ 200°C au repos.

On fait ensuite tourner la plaque à la vitesse de 12 t/m. Un excentrique provoque le mouvement du battant sur la caisse de poudrage et le polyéthylène tombe régulièrement en poussière sur le support. On veille à maintenir constante la distance entre la plaque de polyéthylène obtenue et le tamis de poudrage en abaissant correctement la plaque de support.

Après une durée de poudrage de 1,5 heure, on obtient une plaque poreuse d'environ 15 mm d'épaisseur.

Pendant l'opération de poudrage, un léger courant d'azote a été utilisé pour empêcher l'entrée d'air : le gaz carbonique peut également être utilisé dans ce but.

RÉSUMÉ

Procédé de préparation de corps poreux en résines synthétiques, remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On fait tomber, à température élevée, des polymères en poudre à l'état de fine division sur une plaque de support, à l'état lâche, en faisant fripper mutuellement les particules individuelles par action d'une température constante, en faisant ensuite tomber à nouveau une poussière de la matière

de départ sur la première couche frittée, en provoquant le frittage mutuel des particules de la nouvelle couche ainsi que leur frittage avec la première couche par action de la température de frittage maintenue avec soin, et en procédant ainsi de proche en proche à l'édification du corps poreux;

2° On chauffe la plaque de support à des températures supérieures à environ 100°C ;

3° On utilise des polymères d'oléfinés aliphatiques contenant entre 2 et environ 6 atomes de carbone, des copolymères et/ou d'autres résines synthétiques ou leurs mélanges;

4° On utilise des températures comprises entre environ 50 et 300°C , de préférence entre 100 et 200°C ;

5° On maintient pendant toute la préparation et dans la zone de préparation des températures régulières ne présentant pas de différences supérieures à 2°C , de préférence pas de différences supérieures à 1°C ;

6° On maintient la température de surface constante en maintenant constante la distance entre la surface extérieure de la matière poreuse et la source de chaleur, soit par déplacement de la source de chaleur vers le haut, soit par déplacement de la plaque vers le bas, soit par combinaison des deux opérations, le déplacement correspondant à l'augmentation de l'épaisseur de la plaque en préparation;

7° On fait tomber la matière première en poudre au moyen d'un récipient dont le fond est constitué par un tamis sur une plaque de support en mouvement de rotation ou de translation en ligne droite;

8° On fait tomber la matière première d'un récipient en mouvement dont le fond est constitué par un tamis, sur la plaque de support fixe;

9° On utilise des températures comprises entre 130 et 150°C lorsqu'on opère avec du polyéthylène possédant un poids moléculaire compris entre $20\,000$ et $100\,000$;

10° On soumet la matière première en poudre à une classification de dimensions soignée avant de l'utiliser;

11° On utilise une poudre dont la dimension de particules est inférieure à environ $1/10$ de mm;

12° On ajoute à la matière première en poudre un propulseur produisant des gaz;

13° On utilise des polymères possédant une densité apparente de 20 à 30 g/l pour préparer des corps poreux possédant des densités apparentes particulièrement basses.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft

Par procuration :

G. BRAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSEAU